

[Title of the Invention] RESIST COMPOSITION AND RESIST PATTERN FORMATION METHOD

[Abstract]

[Object] The present invention is intended to provide a resist composition capable of forming a fine resist pattern with practical sensitivity and no swelling without being influenced by environmental variations during the resist process.

[Structure] The resist composition of the present invention includes: (a) a polymer mixture which is composed of a phenolic resin and a (meth)acrylate polymer, dissolves in a 2.38% TMAH aqueous solution at a rate of 100 to 2000 Å/second, and is soluble in a basic aqueous solution; and (b) a dissolution inhibitor compound.

[Scope of Claims]

[claim 1] A resist composition which can be developed with a basic aqueous solution, the resin composition comprising:

(a) a polymer mixture which is composed of a film-forming resin having a phenolic skeleton and a (meth)acrylate polymer, dissolves in a 2.38% TMAH aqueous solution at a rate of 100 to 2000 Å/second, and is soluble in a basic aqueous solution; and

(b) a dissolution inhibitor compound which is added to the polymer mixture to render a resultant resist composition insoluble in the basic aqueous solution, and is decomposed through absorption of image-forming radiation applied to the composition to render the composition soluble in the basic aqueous solution.

[claim 2] The resist composition according to Claim 1, wherein at least one of the repeating units composing the meta (acrylate) polymer has an ester group containing a plurality of or polycyclic alicyclic hydrocarbon moieties.

[claim 3] The resist composition according to Claim 2, wherein the alicyclic hydrocarbon moiety is an adamantyl group and/or a norbornyl group.

[claim 4] The resist composition according to any one of Claims 1 to 3, wherein a film of the resist composition formed on a quartz substrate in a thickness of 1  $\mu\text{m}$  has a transmittance of 30% or more at the wavelength of the deep ultraviolet exposure light source (200 to 300 nm).

[claim 5] The resist composition according to any one of Claims 1 to 4, which is in the form of a solution in a solvent selected

from the group consisting of ethyl lactate, methyl amyl ketone, methyl-3-methoxypropionate, ethyl-3-ethoxypropionate, propylene glycol methyl ether acetate, and mixtures thereof.

[claim 6] The resist composition according to Claim 5, which further comprises a co-solvent selected from the group consisting of butyl acetate,  $\gamma$ -butyrolactone, propylene glycol methyl ether, and mixtures thereof.

[claim 7] A method for forming a resist pattern, comprising steps of:

applying the resist composition according to Claim 1 to a substrate to be processed;

selectively exposing the formed resist film to the image-forming radiation which is capable of inducing decomposition of the dissolution inhibitor compound in the resist composition;

and developing the exposed resist film with a basic aqueous solution.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Applicability] The present invention relates to a resist composition, and specifically to a resist composition which allows the use of short wavelength light such as excimer laser beams as the image-forming radiation, and can be developed with a basic aqueous solution after exposure. The present invention also relates to a method for forming a positive resist pattern using the resist composition. The resist composition of the present invention is different from known chemically

amplified resists in the reaction mechanism, and can be defined as a "non-chemically amplified resist".

[0002]

[Prior Art] The recent trend toward higher integration of semiconductor integrated circuits and the practical use of LSIs and VLSIs are leading to wiring patterns with minimum linewidths on the subhalfmicron level. This necessitates the establishment of microworking techniques, and in the field of lithography the demand has largely been met by shifting the ultraviolet wavelengths of light exposure sources to shorter wavelengths in the far ultraviolet range, and by developing light exposure devices employing light sources having wavelengths in the deep ultraviolet range. At the same time, rapid development of resist materials which exhibit lower light absorption of the shorter wavelengths, have satisfactory sensitivity, and exhibit high dry etching resistance is required.

[0003] At present, as a new light exposure technique for the manufacture of semiconductor devices, photolithography employing krypton fluoride excimer lasers (wavelength: 248 nm, hereinafter abbreviated as KrF) is eagerly studied, and it is thus urgently required to develop a resist which provides satisfactory sensitivity and resolution in the short wavelengths, and has stability. H. Ito et al. of IBM, U.S.A. have already developed resist compositions based on the concept of "chemical amplification", as resists with high sensitivity and high resolution which are adaptable to such short wavelength light sources (see, for example, J. M. J. Frechet et al., Proc.

Microcircuit Eng., 260 (1982), H. Ito et al., Digest of Technical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology, 86 (1983), H. Ito et al., "Polymers in Electronics", ACS Symposium Series 242, T. Davidson ed., ACS, 11 (1984), and U.S. Pat. No. 4,491,628). As is readily understood from these publications, the fundamental concept of the above-described resist compositions is based on higher sensitivity through an improved apparent quantum yield achieved by a catalytic reaction in the resist film.

[0004] Taking as an example a very widely studied chemically amplified resist which includes t-butoxycarbonyl polyvinylphenol (t-BOCPVP) and a photoacid generator (PAG), which generates an acid upon exposure to light, when the exposed areas of the resist are subjected to so-called "post exposure baking (PEB)", t-BOC groups are detached to generate isobutene and carbon dioxide. The proton acid produced upon the detachment of t-BOC serves as a catalyst to promote the deprotection chain reaction, which greatly alters the polarity of the exposed areas. With the resist of this type, through the appropriate selection of a developing solution adaptable to the large change in the polarity of the exposed areas, a resist pattern is readily formed.

[0005] However, a chemically amplified resist using a photoacid generator employs acid catalyst reaction as described above, so that great decrease of the sensitivity, variation of the pattern dimension, and variation of the pattern profile (so-called "T-top" profile), and other problems occur even if a trace amount of basic substances present in the atmosphere in the clean room in which the resist process is conducted. In

addition, the resist process is based on catalytic chain reaction, so that it is substantially susceptible to the environmental variations.

[0006] Also widely known are resist compositions composed of an alkali-soluble novolac resin as the substrate resin, and a hydrophobic naphthoquinone diazido-substituted compound, which is called PAC (photoactive compound), as the dissolution inhibitor (for example, see U.S. Patent Nos. 3,666,473, 4,115,128, and 4,173,470, and L. F. Thompson, Introduction to Microlithography, ACS, No. 219, 112 to 121). These resist compositions are applicable to a wide range of processes by appropriately changing, for example, the structure and degree of esterification of the naphthoquinone diazido-substituted compound added as the dissolution inhibitor, or the molecular weight and molecular weight distribution of the substrate resin, so that the compositions are widely used as positive photoresists for photolithography using as ultraviolet light g-line or i-line as the exposure light source.

[0007] The reaction mechanism of the above-described resist compositions is based on that the hydrophobic naphthoquinone diazido-substituted compound (PAC) causes photochemical reaction, which is known as Wolff rearrangement, upon exposure to ultraviolet light, and turns to indenecarboxylic acid soluble in a basic aqueous solution. Therefore, in addition to the solubility of the substrate resin in a basic aqueous solution, the exposed areas also have solubility in a basic aqueous solution, whereby a positive resist pattern is formed after development.

The resist of this type is not based on catalytic chain reaction, and therefore is less affected by the environmental variations during the process and more stable than the chemically amplified resist. In order to inhibit the dissolution of a novolac resin, usually about 15 to 25 parts by weight of PAC must be added to the resin, which does not much matter as long as the exposure light source is ultraviolet light having a relatively long wavelength, such as g-line or i-line. However, if the exposure light source is changed to ultraviolet light having a shorter wavelength, such as KrF excimer laser beams, the light will not penetrate sufficiently to the bottom of the resist film of the above-described resist composition because of the low transparency of the resin and large absorption by the PAC, which greatly hinders the formation of a rectangular resist pattern. [0008] Furthermore, in order to solve the problems with the known chemically amplified resist, three-component chemically amplified resists are reported. Examples thereof include a three-component chemically amplified resist composed of polyvinyl phenol (PVP), which is a phenolic resin, a naphthoquinone diimide-based compound (as the photoacid generator), and a t-butoxycarbonyl methylated PVP resin (as the dissolution inhibitor) (see R. Hayase et al., J. Photopolym. Sci. Technol., 6 (4), 495 (1993)), and a three-component chemically amplified resist composed of a phenolic resin such as a novolac resin, a methacrylate three-component copolymer (as the dissolution inhibitor), and triphenyl sulfonium triflate (as the photoacid generator) (see R. D. Allen et al., Proc. SPIE,

1925, 246 (1993)). However, these resists still have instability associated with chemically amplified resists. More specifically, the PVP resin has a good transparency of about 60% at the wavelength of KrF excimer laser (248 nm), but the dissolution rate of the resin in a basic aqueous solution is three or more times higher than that of a novolac resin which exhibits a high dissolution rate. It is thus difficult to decrease the dissolution rate to zero, even if the above-described dissolution inhibitor is used.

[0009]

[Problems to be Solved by the Invention] An object of the present invention is to solve the problems of the prior art described above by providing a novel resist composition which allows the use of a basic aqueous solution as the developing solution, and forms a fine pattern with practical sensitivity and no swelling, without being influenced by environmental variations during the resist process.

[0010] Another object of the present invention is to provide a novel resist composition which is adaptable to exposure to light sources in the deep ultraviolet region such as a KrF excimer laser, and exhibits excellent dry etching resistance. Yet another object of the present invention is to provide a method for forming a resist pattern using the novel resist composition.

[0011]

[Means for Solving the Problem] As a result of a keen study, the present inventors have found that, for solving the above-described objects, it is effective to employ non-chemical



amplification as the reaction mechanism of the resist composition, combine a (meth)acrylate polymer with the phenolic resin used as the substrate resin to give a dissolution rate within a specific range in a basic aqueous solution, and combine the polymer mixture with a specific dissolution inhibitor compound. The inventors thus achieved the present invention.

[0012] According to one aspect of the present invention, there is provided a resist composition which can be developed with a basic aqueous solution, the resin composition including:

(a) a polymer mixture which is composed of a film-forming resin having a phenolic skeleton and a (meth)acrylate polymer, dissolves in a 2.38% TMAH aqueous solution at a rate of 100 to 2000 Å/second, and is soluble in a basic aqueous solution; and

(b) a dissolution inhibitor compound which is added to the polymer mixture to render the resultant resist composition insoluble in the basic aqueous solution, and is decomposed through absorption of image-forming radiation applied to the composition to render the composition soluble in the basic aqueous solution.

[0013] In the resist composition of the present invention, the term "(meth)acrylate polymer" composing the polymer mixture is used in a broad sense. Therefore, the term includes various polymers ranging from homopolymers composed exclusively of (meth)acrylate monomers to copolymers of such monomers with any optional other monomers (including three-component copolymers). In the (meth)acrylate polymer used herein, preferably at least one of the repeating units composing the polymer has an ester

group containing a plurality of or polycyclic alicyclic hydrocarbon moieties. Preferable examples of the alicyclic hydrocarbon moiety contained in the ester portion include an adamantyl group and a norbornyl group.

[0014] When the resist composition of the present invention is applied to a quartz substrate to form a film having a thickness of 1  $\mu\text{m}$  on the substrate, the transmittance at the wavelength of the exposure light source in the deep ultraviolet region (200 to 300nm) is preferably 30% or more. The resist composition of the present invention is preferably provided in the form of a solution in a solvent selected from the group consisting of ethyl lactate, methyl amyl ketone, methyl-3-methoxypropionate, ethyl-3-ethoxy propionate, propylene glycol methyl ether acetate, and mixtures thereof. The resist solution may further contain, as necessary, a co-solvent selected from the group consisting of butyl acetate,  $\gamma$ -butyrolactone, propylene glycol methyl ether, and mixtures thereof.

[0015] Another aspect of the present invention is a method for forming a resist pattern, including steps of: applying the resist composition of the present invention to a substrate to be processed; selectively exposing the formed resist film to the image-forming radiation which is capable of inducing decomposition of the dissolution inhibitor compound in the resist composition; and developing the exposed resist film with a basic aqueous solution.

[0016] As is readily understood from the detailed description given below, the resist composition and the resist pattern

formation method according to the present invention have various preferable aspects. The present invention relates to a resist composition which can be developed with a basic aqueous solution to form a positive resist pattern on the substrate to be processed. The resist composition includes: (a) a polymer mixture which is soluble in a basic aqueous solution and is composed of a resin having a film-forming component and a phenolic skeleton, and an acrylate or metaacrylate-based, or (meth)acrylate polymer; and (b) a dissolution inhibitor compound which is mixed with the polymer mixture to render the resist composition insoluble in a basic aqueous solution, and is decomposed through absorption of image-forming radiation to render the composition soluble in the basic aqueous solution. Due to the structure of the resist, there is provided a non-chemically amplified resist which has adaptability to deep ultraviolet light sources owing to the (meth)acrylate component having high transparency in the deep ultraviolet region and dissolution inhibitory effect for the phenolic resin.

[0017] In the resist composition of the present invention, the substrate resin is a film-forming resin having a phenolic skeleton. The use of the resin is advantageous from the viewpoints of, in particular, satisfactory film-forming ability and solubility in a basic aqueous solution. Examples of the resin favorably used in the present invention include, but not limited to, phenol novolac resins, cresol novolac resins, phenol-cresol novolac resins, and polyvinyl phenolic resins.

[0018] In the resist composition of the present invention, the

first component is the above-described mixture of a film-forming phenolic resin and a (meth)acrylate polymer. The component is important particularly when deep ultraviolet light is used as the exposure light source. The reason for this is that a (meth)acrylate polymer poorly absorbs light in the deep ultraviolet region. In other words, when deep ultraviolet light is used as the exposure light source, the composition must have a structure containing no aromatic ring which greatly absorbs light in the deep ultraviolet region, or a chromophore having a large molar extinction coefficient, such as a conjugated double bond. It is desired that the structure of the resin and dissolution inhibitor compound and the amount of the dissolution inhibitors be established such that the resist composition of the present invention composed of a polymer mixture and a dissolution inhibitor compound exhibits a transmittance (the value when a resist film having a thickness of 1  $\mu\text{m}$  is formed on a quartz substrate, hereinafter "transmittance" refers to the value under the conditions) of 30% or more at the exposure wavelength.

[0019] It is reported that a (meth)acrylate polymer is miscible with a phenolic resin without causing phase separation, thereby exhibiting dissolution inhibitory effect (see R. D. Allen et al., Proc. SPIE, 1925, 246 (1993) cited above). Therefore, in the present invention, the proportion of the phenolic resin in the resist composition may be varied in a wide range. However, when deep ultraviolet light is used as the exposure light source, the proportion of the phenolic resin is preferably from 10 to

90% by weight, and more preferably from 30 to 60% by weight. The amount of the (meth)acrylate polymer added to the phenolic resin may be varied in a wide range. However, in the present invention, the mixture of the phenolic resin and the (meth)acrylate polymer must exhibit a dissolution rate (hereinafter may be referred to as ADR) of 100 to 2000 Å/second as measured in a 2.38% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution. More preferably, the mixing ratio between the phenolic resin and (meth)acrylate polymer must be adjusted such that the resultant mixture has an ADR of 200 to 1000 Å/second. The ADR of the phenolic resin is preferably from 100 to 5000 Å/second, and more preferably from 500 to 3000 Å/second. The ADR of the (meth)acrylate polymer is preferably from 0 to 5000 Å/second, and more preferably from 10 to 500 Å/second.

[0020] In order to impart appropriate solubility to the (meth)acrylate polymer in a basic aqueous solution, it is necessary that some ester groups included as monomer components or repeating units of the polymer contain acidic, water-soluble, or highly polar functional groups such as a carboxyl group, a hydroxyl group, an amide group, an oxime group, and a ketone group. Accordingly, examples of the ester group introduced as an advantageous monomer component to the (meth)acrylate polymer include acrylic acid, methacrylic acid, 2-hydroxyethyl methacrylate, methacrylamide, and acrylonitrile. These ester groups may be linear or cyclic.

[0021] More specifically, the (meth)acrylate polymer including the monomer component having the ester group containing the

acidic, water-soluble, or highly polar functional group may be, as described above, a copolymer composed of two, three, or more components. In particular, from the viewpoint of easiness of control of the composition ratio and ADR, it is recommended that the (meth)acrylate monomer be copolymerized with a monomer component having an ester group containing a poorly polar group such as an alkyl group. When the ADR is within the above-described range, the two-component copolymer may be replaced with a similar three-component copolymer. Furthermore, unless the exposure light source is limited to light in the deep ultraviolet region, even if the ester group of the polymer contains a chromophore having a large molar extinction coefficient, such as an aromatic ring or conjugated double bond, no problem occurs unless the transparency at the exposure wavelength is not deteriorated.

[0022] For the (meth)acrylate copolymer, an alkyl group-containing ester group has been cited as an example of the ester group containing a poorly polar group. Specific examples of the poorly polar group to be introduced to the ester group include, but not limited to, linear alkyl groups such as a methyl group and an ethyl group, branched alkyl groups such as an i-propyl group and a t-butyl group, and cyclic alkyl groups such as a cyclohexyl group.

[0023] When the resultant resist composition is demanded to have excellent dry etching resistance, it is recommended that a plurality of or polycyclic alicyclic hydrocarbon moieties be introduced to the ester group as the monomer component of the

(meth)acrylate polymer. Examples of the appropriate alicyclic moiety include saturated polycyclic alicyclic groups such as an adamantyl group and a norbornyl group.

[0024] The molecular weight (weight average molecular weight, Mw) of the (meth)acrylate polymer may be varied in a wide range. The molecular weight of the polymer is preferably from 2000 to 1000000, and more preferably from 3000 to 50000 in consideration of the ADR in a basic aqueous solution before exposure. Regarding the transparency of the polymer, when the exposure light source is deep ultraviolet light, the transmittance at the exposure wavelength is preferably 50% or more, and more preferably 80% or more.

[0025] In consideration of the above-described conditions, examples of the (meth)acrylate polymer advantageously used in the present invention include, but not limited to, a methyl methacrylate-methacrylic acid copolymer, an adamantyl methacrylate-methacrylic acid copolymer, a norbornyl methacrylate-methacrylic acid copolymer, a cyclohexyl methacrylate/2-hydroxy ethyl methacrylate/methacrylic acid copolymer, an adamantyl methacrylate/2-hydroxy ethyl methacrylate/methacrylic acid copolymer, a cyclohexyl methacrylate/methacrylonitrile/methacrylic acid copolymer, an adamantyl methacrylate/methacrylonitrile/methacrylic acid copolymer, and a norbornyl methacrylate/methacrylonitrile/methacrylic acid copolymer.

[0026] These and other (meth)acrylate polymers may be prepared by the polymerization process commonly used for polymer chemistry.

For example, although detailed explanation is omitted herein, the (meth)acrylate polymer of the present invention is advantageously prepared through free radical polymerization of specific monomer components in the presence of 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as the free radical initiator.

[0027] The resist composition of the present invention must include (a) the above-described polymer mixture composed of a phenolic resin and a (meth)acrylate polymer, and (b) a dissolution inhibitor compound which is also known as PAC. The dissolution inhibitor compound used in the present invention may be, for example, a naphthoquinone diazido-substituted compound or other compound commonly used in the technical field, and the structure is arbitrary. More specifically, examples of the naphthoquinone diazido-substituted compound advantageously used in the present invention include, but not limited to, polyvalent phenolic compounds such as benzophenone-based, diphenyl sulfone-based, and diphenyl methane-based ones whose hydroxyl groups have been entirely or partially esterified with naphthoquinone diazido, and polymer compounds having relatively high transparency in the deep ultraviolet region, such as polyvinyl phenol, whose hydroxyl groups have been esterified with naphthoquinone diazido. In addition, for example, when deep ultraviolet light is used as the exposure light source, in order to provide a resist composition having higher transparency, it is recommended that the matrix of the dissolution inhibitor compound have a structure



having less aromatic rings, or the length of the conjugated system be adjusted to shift the absorption maximum wavelength. In the examples described below, as the dissolution inhibitor compound, 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone diazonaphthoquinone-4-sulfonyl ester, 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone diazonaphthoquinone-5-sulfonyl ester, 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone diazonaphthoquinone-6-sulfonyl ester, and polyvinylphenol diazonaphthoquinone-6-sulfonyl ester were used.

[0028] The amount of the dissolution inhibitor compound may be selected according to the structure of the substrate resin and (meth)acrylate polymer, the type of the exposure light source, and other factors. Generally, the amount of the dissolution inhibitor compound is preferably from 1 to 50% by weight with respect to the substrate resin. When a KrF excimer laser (wavelength: 248 nm) is used as the exposure light source, the amount of the dissolution inhibitor compound is preferably from 1 to 20% by weight. As necessary, a generally used sensitizer may be added in an appropriate amount to increase the sensitivity of the resultant resist composition.

[0029] Usually, the resist composition of the present invention is advantageously used in the form of a resist solution which is prepared by dissolving the above-described substrate resin, (meth)acrylate polymer, and dissolution inhibitor compound in an appropriate organic solvent. Examples of the organic solvent useful for the preparation of the resist solution include, but

not limited to, ethyl lactate, methyl amyl ketone, methyl-3-methoxy propionate, ethyl-3-ethoxy propionate, and propylene glycol methyl ether acetate. These solvents may be used alone, or, as necessary, in combination of two or more thereof. The amount of these solvents is not particularly limited, but is preferably enough for achieving a viscosity suitable for spin coating and a desired resist film thickness.

[0030] In the resist solution of the present invention, as necessary, the above-described solvent (referred to as a main solvent) may be combined with a co-solvent. The use of the co-solvent may be not necessary according to the solubility of the solute. When a poorly soluble solute is used, it is usually preferable that 1 to 30% by weight, more preferably 10 to 20% by weight of a co-solvent be added to the main solvent. Examples of the useful co-solvent include, but not limited to, butyl acetate,  $\gamma$ -butyrolactone, and propylene glycol methyl ether.

[0031] The present invention also provides a method for forming a resist pattern, in particular a positive resist pattern using the resist composition on the substrate to be processed. The formation of a positive resist pattern according to the present invention is usually performed as follows. Firstly, the resist composition of the present invention is applied to the substrate to be processed to form a resist film. The substrate to be processed may be a substrate commonly used in a semiconductor device or other devices. Other examples of the substrate include a silicon substrate, a glass substrate, and a non-magnetic ceramic substrate. As necessary, the substrate may have thereon

an additional layer such as a silicon oxide layer, a wiring metal layer, an interlayer insulating film, or a magnetic film, and various kinds of wiring or circuits. In addition, the substrate may be subjected to hydrophobization treatment under a generally used procedure thereby increasing adhesiveness to the resist film. Preferable examples of the hydrophobization treatment agent include 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane (HMDS).

[0032] The application of the resist composition may be performed by, as described above, applying a resist solution to the substrate to be processed. The resist solution may be applied by a known method such as spin coating, roll coating, or dip coating. In particular, spin coating is advantageous. The thickness of the resist film is preferably from about 0.1 to 200  $\mu\text{m}$ , and for KrF exposure, preferably from 0.1 to 1  $\mu\text{m}$ . The thickness of the resist film may be widely varied according to the usage of the resist film or other factor.

[0033] The resist film applied to the substrate is prebaked at a temperature of 60 to 160°C for 60 to 120 seconds before being selectively exposed to image-forming radiation. The prebaking may be performed using a heating device generally used for the resist process. Examples of the heating device include a hot plate, an infrared heating oven, and a microwave oven.

[0034] Subsequently, the prebaked resist film is selectively exposed to image-forming radiation using a generally used exposure device. Examples of appropriate exposure device include commercial ultraviolet light (far ultraviolet light, deep ultraviolet light) irradiation devices, X ray irradiation

device, electron irradiation devices, and excimer steppers. The exposure conditions may be selected as appropriate. In particular, in the present invention, as described above, an excimer laser (KrF laser having a wavelength of 248 nm) is advantageously used as the exposure light source. In the present description, the term "radiation" refers to light from various light sources, such as ultraviolet light, far ultraviolet light, deep ultraviolet light, electron beams (EB), X ray, and laser beams. As a result of the selective exposure, the dissolution inhibitor compound contained in the exposed areas of the resist film absorbs the radiation to be decomposed, and renders the exposed areas soluble in a basic aqueous solution.

[0035] After the completion of the selective exposure, the exposed resist film is developed with a basic aqueous solution as the developing solution. The development may employ a common development device such as a spin developer, a dip developer, or a spray developer. Examples of the basic aqueous solution advantageously used as the developing solution include aqueous solutions of group I or II metal hydroxides such as potassium hydroxide, and aqueous solutions of organic bases containing no metal ion, such as hydroxide tetraalkyl ammonium. More preferable examples of the basic aqueous solution include aqueous solutions of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) and hydroxide tetraethyl ammonium (TEAH). In order to improve the development effect, the basic aqueous solution may contain an additive such as a surfactant. When the amount of the dissolution inhibitor compound in the resist is decreased to ensure transparency of

the resist at the exposure wavelength, the dissolution rate (ADR) decreases, so that a pattern is formed with a thinner basic aqueous solution than a usually used one. As a result of the development, the exposed areas of the resist film are dissolved and removed, and thus only the unexposed areas remain as the resist pattern on the substrate.

[0036]

[Operation] The resist composition of the present invention includes: (a) a mixture composed of (i) a film-forming resin having a phenolic skeleton and (ii) a (meth)acrylate polymer; and (b) a dissolution inhibitor compound which is mixed with the component (a) to render the resultant mixture insoluble in a basic aqueous solution, and is decomposed through absorption of image-forming radiation to render the mixture soluble in the basic aqueous solution.

[0037] Through the combination of the components (a) and (b), the (meth)acrylate provides high transparency and a dissolution inhibitory effect for the phenolic resin. Accordingly, the resist composition can be developed with a basic aqueous solution, and is adaptable to deep ultraviolet light. In particular, when a (meth)acrylate polymer having a structure containing no aromatic ring which greatly absorbs light in the deep ultraviolet region, or chromophore having a large molar extinction coefficient, such as a conjugated double bond, is selectively used as the second component (ii) of the component (a), and the component (b) is added thereto, the resultant resist composition has a transmittance of 30% or more at the exposure wavelength.

Therefore, a resist pattern is advantageously formed through the exposure to deep ultraviolet light.

[0038] It is widely known to those skilled in the art that a positive pattern is formed through light exposure in the presence of a dissolution inhibitor. The fundamental of the present invention is based on known positive photoresists and functions thereof. However, the resist composition of the present invention is different from known photoresists in that it is adaptable to exposure at short wavelengths while having the benefits of known positive photoresists. More specifically, according to the present invention, a transparent (meth)acrylate polymer is mixed with the substrate resin while the solubility in a basic aqueous solution is kept at a satisfactory level, which secures transparency of the entire resin in the deep ultraviolet region and allows the exposure using an exposure light source in the region, and provides a rectangular pattern. The resist is a so-called non-chemically amplified resist which does not employ amplification reaction for the formation of a pattern. The non-chemically amplified resist is low-cost and can utilize already established techniques. In addition, there is no need for worrying about instability toward environmental variations during the resist process, which is a problem associated with chemically amplified resists. Furthermore, since a basic aqueous solution is used for the development, a resist pattern is formed without swelling.

[0039]

[Examples] In the following section, the resist composition

and pattern formation method of the present invention are further described with reference to some examples. It should be understood that the following examples are given by way of illustration, and do not limit the scope of the present invention.

#### Example 1

5 g of a cresol novolac resin (weight average molecular weight ( $M_w$ ) = 2700, the rate of dissolution in a 2.38% TMAH aqueous solution (hereinafter referred to as ADR): 900 Å/second) and 5 g of a methyl methacrylate-methacrylic acid copolymer (composition ratio = 82:18,  $M_w$  = 13500) were dissolved in 25 g of ethyl lactate, to which 1.5 g of a 2,3,4,4'-tetrahydroxy benzophenone diazonaphthoquinone-5-sulfonyl ester (degree of esterification 70%, as PAC) was added, and thoroughly dissolved. The obtained resist solution was filtered through a 0.2- $\mu$ m Teflon™ membrane filter, applied to a silicon substrate by spin coating at 2000 rpm, and baked at 100°C for 90 seconds to form a resist film having a thickness of 1  $\mu$ m. The ADR of the resist was 3 Å/second. The resist film was exposed to light using a KrF excimer laser stepper (NA = 0.45), developed with a 2.38% TMAH aqueous solution, and rinsed with deionized water for 60 seconds. A 0.3  $\mu$ m line-and-space (L/S) pattern was resolved at an exposure dose of 200 mJ/cm<sup>2</sup>.

[0040] Subsequently, the silicon substrate coated with the resist in this manner was placed in a parallel plate RIE apparatus for Ar sputter etching under the following conditions: P<sub>μ</sub>, 200 W, pressure, 0.02 Torr, and argon (Ar) gas, 50 sccm; film thickness measurement confirmed dry etching resistance equivalent to that

of anovolac resist, Nagase Positive Resist NPR-820 (manufactured by Nagase Industries).

#### Example 2

5 g of a cresol novolac resin ( $M_w = 2700$ ,  $ADR = 900 \text{ \AA/second}$ ) and 5 g of an adamantyl methacrylate-methacrylic acid copolymer (composition ratio = 78:22,  $M_w = 11000$ ) were dissolved in 25 g of ethyl lactate, to which 1.5 g of a 2,3,4,4'-tetrahydroxy benzophenone diazonaphthoquinone-5-sulfonyl ester (degree of esterification 70%, as PAC) was added, and thoroughly dissolved. The obtained resist solution was filtered through a  $0.2\text{-}\mu\text{m}$  Teflon<sup>TM</sup> membrane filter, applied to a silicon substrate by spin coating at 2300 rpm, and baked at  $100^\circ\text{C}$  for 90 seconds to form a resist film having a thickness of  $1\text{ }\mu\text{m}$ . The ADR of the resist was  $4 \text{ \AA/second}$ . The resist film was exposed to light using a KrF excimer laser stepper ( $NA = 0.45$ ), developed with a 2.38% TMAH aqueous solution, and rinsed with deionized water for 60 seconds. A  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  line-and-space (L/S) pattern was resolved at an exposure dose of  $155 \text{ mJ/cm}^2$ .

[0041] Subsequently, the silicon substrate coated with the resist in this manner was subjected to Ar sputter etching in the same manner as Example 1; dry etching resistance equivalent to that of the Nagase Positive Resist NPR-820 (manufactured by Nagase Industries) was confirmed.

#### Example 3

5 g of a cresol novolac resin ( $M_w = 2700$ ,  $ADR = 900 \text{ \AA/second}$ ) and 5 g of a norbornyl methacrylate-methacrylic acid copolymer (composition ratio = 80:20,  $M_w = 12500$ ) were dissolved in 25



g of ethyl lactate, to which 3.0 g of a polyvinylphenol naphthoquinone-6-sulfonylester (degree of esterification = 40%, as PAC) was added, and thoroughly dissolved. The obtained resist solution was filtered through a 0.2- $\mu$ m Teflon<sup>TM</sup> membrane filter, applied to a silicon substrate by spin coating at 3000 rpm, and baked at 100°C for 90 seconds to form a resist film having a thickness of 1  $\mu$ m. The ADR of the resist was 2 Å/second. The resist film was exposed to light using a KrF excimer laser stepper (NA = 0.45), developed with a 2.38% TMAH aqueous solution, and rinsed with deionized water for 60 seconds. A 0.28  $\mu$ m line-and-space (L/S) pattern was resolved at an exposure dose of 160 mJ/cm<sup>2</sup>.

[0042] Subsequently, the silicon substrate coated with the resist in this manner was subjected to Ar sputter etching in the same manner as Example 1; dry etching resistance equivalent to that of the Nagase Positive Resist NPR-820 (manufactured by Nagase Industries) was confirmed.

#### Example 4

5 g of a polyvinyl phenolic resin (Mw = 4600, ADR = about 5000 Å/second) and 5 g of a methyl methacrylate-methacrylic acid copolymer (composition ratio = 97:3, Mw = 14300) were dissolved in 25 g of ethyl lactate, to which 1.7 g of a 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone diazonaphthoquinone-5-sulfonylester (degree of esterification = 70%, as PAC) was added, and thoroughly dissolved. The obtained resist solution was filtered through a 0.2- $\mu$ m Teflon<sup>TM</sup> membrane filter, applied to a silicon substrate by spin coating at 2500

rpm, and baked at 100°C for 90 seconds to form a resist film having a thickness of 1  $\mu\text{m}$ . The ADR of the resist was 3  $\text{\AA}/\text{second}$ . The resist film was exposed to light using a KrF excimer laser stepper ( $\text{NA} = 0.45$ ), developed with a 2.38% TMAH aqueous solution, and rinsed with deionized water for 60 seconds. A 0.3  $\mu\text{m}$  line-and-space (L/S) pattern was resolved at an exposure dose of 200  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ .

[0043] Subsequently, the silicon substrate coated with the resist in this manner was subjected to Ar sputter etching in the same manner as Example 1; dry etching resistance equivalent to that of the Nagase Positive Resist NPR-820 (manufactured by Nagase Industries) was confirmed.

#### Example 5

5 g of a polyvinyl phenolic resin ( $\text{Mw} = 4600$ ,  $\text{ADR} = \text{about } 5000 \text{ \AA}/\text{second}$ ) and 5 g of a cyclohexyl methacrylate/2-hydroxyethyl methacrylate/methacrylic acid copolymer (composition ratio = 93:4:3,  $\text{Mw} = 11200$ ) were dissolved in 25 g of ethyl lactate, to which 1.7 g of a 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone diazonaphthoquinone-6-sulfonyl ester (degree of esterification = 65%, as PAC) was added, and thoroughly dissolved. The obtained resist solution was filtered through a 0.2- $\mu\text{m}$  Teflon<sup>TM</sup> membrane filter, applied to a silicon substrate by spin coating at 2700 rpm, and baked at 100°C for 90 seconds to form a resist film having a thickness of 1  $\mu\text{m}$ . The ADR of the resist was 3  $\text{\AA}/\text{second}$ . The resist film was exposed to light using a KrF excimer laser stepper ( $\text{NA} = 0.45$ ), developed with a 2.38% TMAH aqueous solution,

and rinsed with deionized water for 60 seconds. A 0.28  $\mu\text{m}$  line-and-space (L/S) pattern was resolved at an exposure dose of 197  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ .

[0044] Subsequently, the silicon substrate coated with the resist in this manner was subjected to Ar sputter etching in the same manner as Example 1; dry etching resistance equivalent to that of the Nagase Positive Resist NPR-820 (manufactured by Nagase Industries) was confirmed.

#### Example 6

5 g of a polyvinyl phenolic resin ( $M_w = 4600$ , ADR = about 5000  $\text{\AA}/\text{second}$ ) and 5 g of an adamantyl methacrylate/2-hydroxyethyl methacrylate/methacrylic acid copolymer (composition ratio = 90:5:5,  $M_w = 12300$ ) were dissolved in 25 g of ethyl lactate, to which 1.6 g of a 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone diazonaphthoquinone-6-sulfonyl ester (degree of esterification = 65%, as PAC) was added, and thoroughly dissolved. The obtained resist solution was filtered through a 0.2- $\mu\text{m}$  Teflon<sup>TM</sup> membrane filter, applied to a silicon substrate by spin coating at 2700 rpm, and baked at 100°C for 90 seconds to form a resist film having a thickness of 1  $\mu\text{m}$ . The ADR of the resist was 5  $\text{\AA}/\text{second}$ . The resist film was exposed to light using a KrF excimer laser stepper ( $NA = 0.45$ ), developed with a 2.38% TMAH aqueous solution, and rinsed with deionized water for 60 seconds. A 0.3  $\mu\text{m}$  line-and-space (L/S) pattern was resolved at an exposure dose of 205  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ .

[0045] Subsequently, the silicon substrate coated with the

resist in this manner was subjected to Ar sputter etching in the same manner as Example 1; dry etching resistance equivalent to that of the Nagase Positive Resist NPR-820 (manufactured by Nagase Industries) was confirmed.

#### Example 7

5 g of a polyvinyl phenolic resin ( $M_w = 4300$ , ADR = about  $3000 \text{ \AA/second}$ ) and 5 g of an adamantyl methacrylate-methacrylic acid copolymer (composition ratio = 92:8,  $M_w = 11500$ ) were dissolved in 25 g of ethyl lactate, to which 1.5 g of a 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone diazonaphthoquinone-5-sulfonyl ester (degree of esterification = 70%, as PAC) was added, and thoroughly dissolved. The obtained resist solution was filtered through a  $0.2\text{-}\mu\text{m}$  Teflon<sup>TM</sup> membrane filter, applied to a silicon substrate by spin coating at 2700 rpm, and baked at  $100^\circ\text{C}$  for 90 seconds to form a resist film having a thickness of  $1\text{ }\mu\text{m}$ . The ADR of the resist was  $5 \text{ \AA/second}$ . The resist film was exposed to light using a KrF excimer laser stepper ( $NA = 0.45$ ), developed with a 2.38% TMAH aqueous solution, and rinsed with deionized water for 60 seconds. A  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  line-and-space (L/S) pattern was resolved at an exposure dose of  $186 \text{ mJ/cm}^2$ .

[0046] Subsequently, the silicon substrate coated with the resist in this manner was subjected to Ar sputter etching in the same manner as Example 1; dry etching resistance equivalent to that of the Nagase Positive Resist NPR-820 (manufactured by Nagase Industries) was confirmed.

#### Example 8

5 g of a polyvinyl phenolic resin ( $M_w = 4600$ , ADR = about 5000 Å/second) and 5 g of an adamantyl methacrylate-methacrylic acid copolymer (composition ratio = 93:7,  $M_w = 11700$ ) were dissolved in 25 g of ethyl lactate, to which 1.5 g of a 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone diazonaphthoquinone-5-sulfonyl ester (degree of esterification = 70%, as PAC) was added, and thoroughly dissolved. The obtained resist solution was filtered through a 0.2- $\mu\text{m}$  Teflon™ membrane filter, applied to a silicon substrate by spin coating at 2800 rpm, and baked at 100°C for 90 seconds to form a resist film having a thickness of 1  $\mu\text{m}$ . The ADR of the resist was 5 Å/second. The resist film was exposed to light using a KrF excimer laser stepper ( $NA = 0.45$ ), developed with a 2.38% TMAH aqueous solution, and rinsed with deionized water for 60 seconds. A 0.3  $\mu\text{m}$  line-and-space (L/S) pattern was resolved at an exposure dose of 212 mJ/cm<sup>2</sup>.

[0047] Subsequently, the silicon substrate coated with the resist in this manner was subjected to Ar sputter etching in the same manner as Example 1; dry etching resistance equivalent to that of the Nagase Positive Resist NPR-820 (manufactured by Nagase Industries) was confirmed.

#### Example 9

5 g of a polyvinyl phenolic resin ( $M_w = 4300$ , ADR = about 3000 Å/second) and 5 g of an adamantyl methacrylate/2-hydroxy ethyl methacrylate/methacrylic acid copolymer (composition ratio = 88:6:6,  $M_w = 13200$ ) were dissolved in 25 g of ethyl lactate,

to which 1.65 g of a 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone diazonaphthoquinone-5-sulfonyl ester (degree of esterification = 70%, as PAC) was added, and thoroughly dissolved. The obtained resist solution was filtered through a 0.2- $\mu$ m Teflon<sup>TM</sup> membrane filter, applied to a silicon substrate by spin coating at 2700 rpm, and baked at 100°C for 90 seconds to form a resist film having a thickness of 1  $\mu$ m. The ADR of the resist was 4 Å/second. The resist film was exposed to light using a KrF excimer laser stepper (NA = 0.45), developed with a 2.38% TMAH aqueous solution, and rinsed with deionized water for 60 seconds. A 0.28  $\mu$ m line-and-space (L/S) pattern was resolved at an exposure dose of 193 mJ/cm<sup>2</sup>.

[0048] Subsequently, the silicon substrate coated with the resist in this manner was subjected to Ar sputter etching in the same manner as Example 1; dry etching resistance equivalent to that of the Nagase Positive Resist NPR-820 (manufactured by Nagase Industries) was confirmed.

#### Example 10

5 g of a polyvinyl phenolic resin (Mw = 4600, ADR = about 5000 Å/second) and 5 g of a cyclohexyl methacrylate/methacrylonitrile/methacrylic acid copolymer (composition ratio = 88:5:7, Mw = 12100) were dissolved in 25 g of ethyl lactate, to which 1.55 g of a 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone diazonaphthoquinone-4-sulfonyl ester (degree of esterification = 65%, as PAC) was added, and thoroughly dissolved. The obtained resist solution was filtered through a 0.2- $\mu$ m Teflon<sup>TM</sup> membrane

filter, applied to a silicon substrate by spin coating at 2700 rpm, and baked at 100°C for 90 seconds to form a resist film having a thickness of 1  $\mu\text{m}$ . The ADR of the resist was 4  $\text{\AA}/\text{second}$ . The resist film was exposed to light using a KrF excimer laser stepper ( $\text{NA} = 0.45$ ), developed with a 2.38% TMAH aqueous solution, and rinsed with deionized water for 60 seconds. A 0.3  $\mu\text{m}$  line-and-space (L/S) pattern was resolved at an exposure dose of 212  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ .

[0049] Subsequently, the silicon substrate coated with the resist in this manner was subjected to Ar sputter etching in the same manner as Example 1; dry etching resistance equivalent to that of the Nagase Positive Resist NPR-820 (manufactured by Nagase Industries) was confirmed.

#### Example 11

5 g of a polyvinyl phenolic resin ( $M_w = 4300$ , ADR = about 3000  $\text{\AA}/\text{second}$ ) and 5 g of an adamantyl methacrylate/methacrylonitrile/methacrylic acid copolymer (composition ratio = 85:7:8,  $M_w = 13600$ ) were dissolved in 25 g of ethyl lactate, to which 1.55 g of a 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone diazonaphthoquinone-6-sulfonyl ester (degree of esterification = 70%, as PAC) was added, and thoroughly dissolved. The obtained resist solution was filtered through a 0.2- $\mu\text{m}$  Teflon<sup>TM</sup> membrane filter, applied to a silicon substrate by spin coating at 2700 rpm, and baked at 100°C for 90 seconds to form a resist film having a thickness of 1  $\mu\text{m}$ . The ADR of the resist was 4  $\text{\AA}/\text{second}$ . The resist film was exposed to light using a KrF excimer laser

stepper (NA = 0.45), developed with a 2.38% TMAH aqueous solution, and rinsed with deionized water for 60 seconds. A 0.3  $\mu\text{m}$  line-and-space (L/S) pattern was resolved at an exposure dose of 188  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ .

[0050] Subsequently, the silicon substrate coated with the resist in this manner was subjected to Ar sputter etching in the same manner as Example 1; dry etching resistance equivalent to that of the Nagase Positive Resist NPR-820 (manufactured by Nagase Industries) was confirmed.

#### Example 12

5 g of a cresol novolac resin ( $M_w = 2300$ ,  $\text{ADR} = 2000 \text{ \AA}/\text{second}$ ) and 5 g of a methyl methacrylate-methacrylic acid copolymer (composition ratio = 88:12,  $M_w = 12700$ ) were dissolved in 25 g of ethyl lactate, to which 1.55 g of a 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone diazonaphthoquinone-5-sulfonyl ester (degree of esterification = 70%, as PAC) was added, and thoroughly dissolved. The obtained resist solution was filtered through a 0.2- $\mu\text{m}$  Teflon<sup>TM</sup> membrane filter, applied to a silicon substrate by spin coating at 2500 rpm, and baked at 100°C for 90 seconds to form a resist film having a thickness of 1  $\mu\text{m}$ . The ADR of the resist was 4  $\text{ \AA}/\text{second}$ . The resist film was exposed to light using a KrF excimer laser stepper (NA = 0.45), developed with a 2.38% TMAH aqueous solution, and rinsed with deionized water for 60 seconds. A 0.3  $\mu\text{m}$  line-and-space (L/S) pattern was resolved at an exposure dose of 205  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ .

[0051] Subsequently, the silicon substrate coated with the



resist in this manner was subjected to Ar sputter etching in the same manner as Example 1; dry etching resistance equivalent to that of the Nagase Positive Resist NPR-820 (manufactured by Nagase Industries) was confirmed.

#### Example 13

5 g of a cresol novolac resin ( $M_w = 2300$ ,  $ADR = 2000 \text{ \AA/second}$ ) and 5 g of a norbornyl methacrylate/methacrylonitrile/methacrylic acid copolymer (composition ratio = 85:5:10,  $M_w = 12800$ ) were dissolved in 25 g of ethyl lactate, to which 1.6 g of a 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone diazonaphthoquinone-6-sulfonyl ester (degree of esterification = 65%, as PAC) was added, and thoroughly dissolved. The obtained resist solution was filtered through a  $0.2\text{-}\mu\text{m}$  Teflon™ membrane filter, applied to a silicon substrate by spin coating at 2500 rpm, and baked at  $100^\circ\text{C}$  for 90 seconds to form a resist film having a thickness of  $1\text{ }\mu\text{m}$ . The ADR of the resist was  $4 \text{ \AA/second}$ . The resist film was exposed to light using a KrF excimer laser stepper ( $NA = 0.45$ ), developed with a 2.38% TMAH aqueous solution, and rinsed with deionized water for 60 seconds. A  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  line-and-space (L/S) pattern was resolved at an exposure dose of  $210 \text{ mJ/cm}^2$ .

[0052] Subsequently, the silicon substrate coated with the resist in this manner was subjected to Ar sputter etching in the same manner as Example 1; dry etching resistance equivalent to that of the Nagase Positive Resist NPR-820 (manufactured by Nagase Industries) was confirmed.

#### Example 14

5 g of a cresol novolac resin ( $M_w = 2300$ ,  $ADR = 2000 \text{ \AA/second}$ ) and 5 g of an adamantyl methacrylate/methacrylonitrile/methacrylic acid copolymer (composition ratio = 80:10:10,  $M_w = 13000$ ) (composition ratio = 80:10:10,  $M_w = 13000$ ) were dissolved in 25 g of ethyl lactate, to which 1.8 g of a 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone diazonaphthoquinone-5-sulfonyl ester (degree of esterification = 65%, as PAC) was added, and thoroughly dissolved. The obtained resist solution was filtered through a 0.2- $\mu\text{m}$  Teflon<sup>TM</sup> membrane filter, applied to a silicon substrate by spin coating at 2500 rpm, and baked at 100°C for 90 seconds to form a resist film having a thickness of 1  $\mu\text{m}$ . The ADR of the resist was 4  $\text{\AA/second}$ . The resist film was exposed to light using a KrF excimer laser stepper ( $NA = 0.45$ ), developed with a 2.38% TMAH aqueous solution, and rinsed with deionized water for 60 seconds. A 0.3  $\mu\text{m}$  line-and-space (L/S) pattern was resolved at an exposure dose of 190  $\text{mJ/cm}^2$ .

[0053] Subsequently, the silicon substrate coated with the resist in this manner was subjected to Ar sputter etching in the same manner as Example 1; dry etching resistance equivalent to that of the Nagase Positive Resist NPR-820 (manufactured by Nagase Industries) was confirmed.

[0054]

[Effect of the Invention] The resist composition of the present invention forms a fine resist pattern with practical sensitivity and no swelling, without being influenced by environmental

variations during the resist process. In addition, through the introduction of a plurality of or polycyclic alicyclic groups to the monomer component of the (meth)acrylate polymer composing the resist composition, it is possible to provide a novel non-chemically amplified resist which is adaptable to deep ultraviolet light sources and exhibits dry etching resistance owing to the (meth)acrylate polymer having high transparency in the deep ultraviolet region and dissolution inhibitory effect for the phenolic resin.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-15862

(43) 公開日 平成9年(1997)1月17日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/039	5 0 1	G 0 3 F	7/039 5 0 1
	7/004	5 0 1		7/004 5 0 1
	7/023	5 1 1		7/023 5 1 1
	7/033			7/033
	7/30			7/30

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-160882	(71) 出願人	000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)6月27日	(72) 発明者	野崎 耕司 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外2名)

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物及びレジストパターンの形成方法

(57) 【要約】

【目的】 実用可能な感度で、レジストプロセスの環境変化に影響されない、膨潤のない微細なレジストパターンを形成できるレジスト組成物を提供することを目的とする。

【構成】 (a) フェノール系樹脂と(メタ)アクリレート系重合体とからなり、2.38% TMAH水溶液に対する溶解速度が100~2000 Å/秒である、塩基性水溶液に可溶性重合体混合物、及び(b)溶解禁止剤化合物を含んでなるように、構成する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 下記の成分：

(a) フェノール骨格を有する皮膜形成性樹脂と、(メタ)アクリレート系重合体とからなり、そして、2、38%のテトラメチルアンモニウムハイドロキシド水溶液中で測定した時、その水溶液に対する溶解速度が100～2000Å/秒である塩基性水溶液に可溶な重合体混合物；及び(b)前記重合体混合物に添加してレジスト組成物を調製した時、その組成物を前記塩基性水溶液に対して不溶化できかつ、前記組成物に結像用放射線を照射した時、その放射線を吸収して分解せしめられ、前記組成物を前記塩基性水溶液に対して可溶化できる溶解禁止剤化合物を、含んでなることを特徴とする、塩基性水溶液で現像可能なレジスト組成物。

【請求項2】 前記メタ(アクリレート)系重合体において、それを構成する繰り返し単位の少なくとも1つが、複数個もしくは多環式の脂環式炭化水素部分を含むエステル基を有していることを特徴とする、請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項3】 前記脂環式炭化水素部分が、アダマンチル基及び(又は)ノルボルニル基であることを特徴とする、請求項2に記載のレジスト組成物。

【請求項4】 石英基板上に施してその基板上に膜厚1μmの皮膜を形成した時、深紫外領域の露光光源の波長(200～300nm)における透過率が30%以上であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のレジスト組成物。

【請求項5】 乳酸エチル、メチルアミルケトン、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート及びその混合物からなる群から選ばれた溶媒に溶解した溶液の形でであることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載のレジスト組成物。

【請求項6】 酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテル及びその混合物からなる群から選ばれた溶媒を補助溶媒としてさらに含むことを特徴とする、請求項5に記載のレジスト組成物。

【請求項7】 下記の工程：請求項1に記載のレジスト組成物を被処理基板上に塗布し、形成されたレジスト膜を前記レジスト組成物の溶解禁止剤化合物の分解を誘起し得る結像用放射線で選択的に露光し、そして露光後のレジスト膜を塩基性水溶液で現像すること、を含んでなることを特徴とする、レジストパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、レジスト組成物に関し、さらに詳しく述べると、エキシマレーザのようなより短波長の光を結像用放射線として使用することができかつ露光後に塩基性水溶液によって現像を行うことがで

きるレジスト組成物に関する。本発明は、また、このようなレジスト組成物を使用したポジ型レジストパターンの形成方法に関する。本発明のレジスト組成物は、従来の化学増幅型レジストとはその反応機構の面で区別されるものであり、「非化学増幅型レジスト」として定義することができる。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路は高集積化が進み、LSIやVLSIが実用化されており、配線パターン形成方法に関する。本発明のレジスト組成物は、従来の最小線幅はサブハーフミクロンの領域に属している。このため、微細加工技術を確立することが必須であり、リソグラフィ分野では、その要求の解決策として、露光光源の紫外線の波長を遠紫外領域の短波長へと移行させており、さらに深紫外領域の波長の光源を用いた露光装置の開発も盛んになってきている。これにともない、レジスト材料も、上記のような短波長での光の吸収がより少なく、感度が良好でかつ高いドライエッチング耐性を合わせつつ材料の開発が急務となっている。

【0003】現在、半導体製造における新しい露光技術として、フッ化クリプトンエキシマレーザ(波長248nm、以下KrFと略す)を用いたフォトリソグラフィが盛んに研究されており、このような短波長領域で良好な感度及び解像性を与え、かつ安定性を兼ね備えたレジストの開発が急務となっている。このような短波長光源に対応できる高感度かつ高解像度を持ったレジストとして、化学増幅型と呼ばれる概念を用いたレジスト組成物が、米国IBM社のH. Itoらによって呈示されている(例えば、J. M. J. Frechetら、Proc. Microcircuit Eng., 260(1982)、H. Itoら、Digest of Technical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology, 86(1983)、H. Itoら、"Polymers in Electronics", ACS Symposium Series 242, T. Davidson編、ACS, 11(1984)、そして米国特許第4,491,628号を参照されたい)。上記レジスト組成物の基本概念は、上記の文獻等から容易に理解されるように、レジスト膜中で触媒反応を起こさせて見かけの量子収率を向上させ、よって、そのレジスト組成物の高感度化を図ることに基づいている。

【0004】現在非常に広く研究されている、ト-ブチルシリルポリビニルフェノール(t-BOPCPVP)に、光によって酸を発生する作用を有する光酸発生剤(PAG)を加えた化学増幅型レジストを例にとり、レジストの露光部では、露光後の加熱、いわゆる「PEB(ポストエクスポージャー・ベーキング)」によって、t-BOC基が脱離し、イソブテンと二酸化炭素になる。また、t-BOCの脱離時に生じるプロトン酸が触媒となって、上記の脱保護反応が連鎖的に進行

し、露光部の極性が大きく変化する。この例のレジストでは、露光部の極性の大きな変化に対応し得る適切な現像液を選択することにより、容易にレジストパターンを形成することができる。

【0005】しかし、光酸発生剤を使用した化学増幅型レジストは、上記のように酸触媒反応を用いるので、レジストプロセスが行われるクリーンルーム雰囲気中に極微量の塩基性物質が存在するだけでも、感度の大きな低下、パターン寸法の変動、パターンプロファイルの変化（いわゆる「フット」形状化等）、といった問題を有している。また、触媒連鎖反応に基づいているので、環境変動の影響を受けやすいという本質的な問題を有している。

【0006】また、アルカリ可溶性のノボラック樹脂を基材樹脂とし、これにPAC（光活性化合物）と呼ばれる疎水性のナフトキノンジアジド置換化合物を溶解禁止剤として加えたレジスト組成物にも広く知られている（例えば、米国特許第3,666,473号、同第4,115,128号及び同第4,173,470号、L. F. Thompson, Introduction to Microlithography, ACS, No. 219, 112~121等を参照されたい）。このようなレジスト組成物は、溶解禁止剤として添加されるナフトキノンジアジド置換化合物の構造及びそのエステル化率、基材樹脂の分子量及び分子重分布、その他を適宜変更することによって、幅広いプロセスに対応できるので、紫外線であるg線、i線を露光光源とするフォトリソグラフィにおいて、ポジ型フォトリソレジストとして汎用されている。

【0007】上記したレジスト組成物の反応機構は、疎水性のナフトキノンジアジド置換化合物（PAC）が、紫外線露光によってウォルフ転位として知られる光化学反応を起こし、塩基性水溶液に可溶なインデンカルボン酸に変化することに基づいている。このため、基材樹脂の塩基性水溶液に対する溶解性と相まって、露光部が、塩基性水溶液に可溶となり、現像の後にはレジストパターンを与えることができる。このタイプのレジストは、触媒連鎖反応に基づかないので、上記した化学増幅型レジストに比べて、プロセス環境の変化に及ぼされる影響が少なく、安定して使用できる。また、ノボラック樹脂の溶解性を止めるためには、その樹脂に対して、通常、約15〜25重量部のPACを加えなければならないけれども、露光光源がg線、i線のような比較的に長い波長の紫外線である限り、大きな問題とはならない。しかし、露光光源が、より波長の短いKrFエキシマレーザのような紫外線に変更された場合、上記のようなレジスト組成物では、樹脂の透明性の低さ及びPACによる大きな吸収が不利に影響して、その光がレジスト膜の下部まで十分に透過せず、したがって、矩形のレジストパターンを形成することが非常に難しいという問

題が発生する。

【0008】さらにまた、従来の化学増幅型レジストの問題を解消するため、三成分化学増幅型レジストも報告されている。一例を示すと、フェノール系樹脂の1種であるポリビニルフェノール（PVP）に組み合わせて、ナフトキノンジアジド系化合物（光酸発生剤として）及びモノキシルポニルメチル化したPVP樹脂（溶解禁止剤として）を含んでなる三成分化学増幅型レジスト（R. Hayase et al., J. Photopolym. Sci. Technol., 6(4), 495 (1993)を参照）や、ノボラック樹脂等のフェノール系樹脂にメタクリレート三成分共重合体（溶解禁止剤として）及びトリフェニルスルホニウムトリフェート（光酸発生剤として）を加えた三成分化学増幅型レジスト（R. D. Allen et al., Proc. SPIE, 1925, 246 (1993)を参照）が知られている。しかし、これらのレジストも、化学増幅型レジストゆえの不安定要因を免れることはできない。すなわち、PVPでは、それらの樹脂自体の透明性はKrFエキシマレーザの波長248nmで60%程度と良好であるが、樹脂自体の塩基性水溶液に対する溶解速度が、ノボラック樹脂のなかでも溶解速度が速いものに比べてさらに3倍以上も速いため、たとえ上記したような溶解禁止剤を用いたとしても、その溶解速度をゼロにすることは困難である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、したがって、上記したような従来の技術の問題点を解決して、現像液として塩基性水溶液を使用することができ、実用可能な感度を有していて、レジストプロセスの環境変化に影響されずに影響のない微細なパターンを形成することができる新規なレジスト組成物を提供することにある。

【0010】本発明の目的は、また、KrFエキシマレーザ等の深紫外領域の露光光源にも対応可能で、ドライエッチング耐性にもすぐれた新規なレジスト組成物を提供することにある。本発明のいま1つの目的は、このような新規なレジスト組成物を使用してレジストパターンを形成する方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記した課題を解決すべく鋭意研究の結果、レジスト組成物の反応機構をその反応に増幅作用がない非化学増幅型とし、基材樹脂として用いられるフェノール骨格を有する樹脂に（メタ）アクリレート系重合体を併用して塩基性水溶液に対して特定の範囲にある溶解速度を呈するよう調整し、この重合体混合物にさらに特定の溶解禁止剤化合物を組み合わせたことが有効であるという知見を得、本発明を完成するに至った。

【0012】本発明は、その1つの面において、下記の成分：

(a) フェノール骨格を有する皮膜形成性樹脂と、(メタ)アクリレート系重合体とからなり、そして、2、38%のテトラメチルアンモニウムハイドロキシド水溶液中で測定した時、その水溶液に対する溶解速度が100～2000Å/秒である塩基性水溶液に可溶な重合体混合物；及び(b)前記重合体混合物に添加してレジスト組成物を調整した時、その組成物を前記塩基性水溶液に対して不溶化できかつ、前記組成物に結晶用放射線を照射した時、その放射線を吸収して分解せしめられ、前記組成物を前記塩基性水溶液に対して可溶化できる溶解禁止化合物；を含んでなることを特徴とする、塩基性水溶液で現像可能なレジスト組成物にある。

【0013】本発明によるレジスト組成物において、その重合体混合物を構成する(メタ)アクリレート系重合体は、広い意味で用いられており、したがって、(メタ)アクリレート単量体のみからなる単重合体から、そのような単量体と任意のその他の単量体の共重合体(三成分共重合体等を含む)までの、種々の重合体を包含する。ここで使用する(メタ)アクリレート系重合体は、好ましくは、それを構成する繰り返し単位の少なくとも1つが、複数個もしくは多環式の脂環式炭化水素部分を含むエステル基を有しているものである。また、このエステル部分に含まれる脂環式炭化水素部分は、好ましくは、アゲマンチル基、ノルボルニル基等である。

【0014】また、本発明のレジスト組成物、それを石英基板上に施してその基板上に膜厚1μmの皮膜を形成した時、好ましくは、深紫外領域の露光光源の波長(200～300nm)における透過率が30%以上である。本発明のレジスト組成物は、好ましくは、乳酸エチル、メチルアミルケトン、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート及びその混合物からなる群から選ばれた溶媒に溶解した溶液の形で提供される。また、このレジスト溶液は、必要に応じて、酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテル及びその混合物からなる群から選ばれた溶媒を補助溶媒としてさらに含んでいてもよい。

【0015】また、本発明は、そのもう1つの面において、レジストパターンを形成する方法であって、下記の工程：本発明のレジスト組成物を被処理基板上に塗布し、形成されたレジスト膜を前記レジスト組成物の溶解禁止化合物の分解を誘起し得る結晶用放射線で選択的に露光し、そして露光後のレジスト膜を塩基性水溶液で現像すること、を含んでなることを特徴とする、レジストパターンの形成方法にある。

【0016】本発明によるレジスト組成物及びレジストパターンの形成方法は、以下の詳細な説明から容易に理解できるように、種々の好ましい態様を有している。本発明は、被処理基板上にボジのレジストパターンを形成するための、塩基性水溶液により現像可能なレジスト組

成物に関するものである。このレジスト組成物は、

(a) 皮膜形成性成分をもち、フェノール骨格を有する樹脂と、アクリレートあるいはメタアクリレート系の、すなわち、(メタ)アクリレート系の重合体との混合物からなる塩基性水溶液に可溶な重合体混合物と、(b) 前記重合体混合物と混合することによって、塩基性水溶液に対して不溶化でき、結晶用放射線を吸収し分解すると、塩基性水溶液に可溶化し得る溶解禁止化合物とからなる。レジストの組成をこのように構成することによって、(メタ)アクリレートの示す深紫外線での高い透明性と、フェノール系樹脂に対する溶解抑制効果を利用した、深紫外光源にも対応可能な非化学増幅型レジストを提供することができる。

【0017】本発明のレジスト組成物において、その基樹脂は、フェノール骨格を有する皮膜形成性樹脂である。かかる樹脂の使用は、特に、その良好な皮膜形成性及び塩基性水溶液に対する溶解性の面から有用である。本発明の実施において有利に使用することのできる樹脂は、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、好ましくは、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、フェノール-クレゾールノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、その他である。

【0018】本発明のレジスト組成物では、上記したようなフェノール系皮膜形成性樹脂に(メタ)アクリレート系重合体を混合して第1の成分としているが、これは、特に、露光光源として深紫外線を使用する場合において重要である。なぜなら、(メタ)アクリレート系重合体は、深紫外領域の波長の光の吸収が小さいからである。換言すると、深紫外線を露光光源とする場合には、深紫外領域の光を大きく吸収する芳香族環や、共役二重結合等の毛吸光係数の大きい発色団を含まないような構造が必然的に要求される。また、重合体混合物と溶解禁止化合物とからなる本発明のレジスト組成物の露光波長における透過率(膜厚1μmのレジスト皮膜を石英基板上に形成した時の値、以下「透過率」はこの条件での数値を指す)が30%以上となるように、樹脂及び溶解禁止化合物の構造ならびに溶解禁止剤の添加量を考慮することが望ましい。

【0019】ところで、(メタ)アクリレート系重合体は、それ自体フェノール系樹脂と相分離することなく混合し、溶解禁止効果を奏することが報告されている(先に引用した、R. D. Allenら、Proc. SPIE、1925、246(1993)を参照)。そのため、本発明の実施においても、前記したフェノール系樹脂のレジスト組成物中における割合は広い範囲で変更することができるが、但し、露光光源として深紫外線を使用する場合、その割合は好ましくは10～90重量%であり、さらに好ましくは30～60重量%である。また、フェノール系樹脂に添加する(メタ)アクリレート系重合体の量も広い範囲で変更することができ、しかし、

本発明では、フェノール樹脂と(メタ)アクリレート系重合体の混合物が、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロキシド水溶液中で測定した時、その水溶液に対する溶解速度(以下、ADRとも記す)が100~2000Å/秒を示すことが必要である。より好ましくは、フェノール系樹脂及び(メタ)アクリレート系重合体の混合比は、得られる混合物のADRが200~1000Å/秒の範囲の値になるように、調節することが必要である。また、フェノール系樹脂そのもののADRは、好ましくは100~5000Å/秒、より好ましくは500~3000Å/秒である。さらに、(メタ)アクリレート系重合体のADRは、好ましくは0~5000Å/秒、さらに好ましくは10~500Å/秒である。

【0020】(メタ)アクリレート系重合体が塩基性水溶液に対してある程度の可溶性を持つためには、その重合体中に単量体成分あるいは繰り返し成分として含まれるエステル基の一部に、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミド基、オキシム基、ケトン基等に代表される酸性、水溶性あるいは高極性の官能基が含まれることが必要である。したがって、(メタ)アクリレート系重合体中に単量体成分として有利に導入されるエステル基は、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、メタクリルアミド、アクリロニトリル、その他である。これらのエステル基は、直鎖状であってもよく、さななければ、環状であってもよい。

【0021】さらに具体的には、上記したような酸性、水溶性あるいは高極性の官能基を含むエステル基を有する単量体成分を含む(メタ)アクリレート系重合体は、前記したように、二成分、三成分もしくはより多成分の共重合体であってもよい。特に、組成比の制御及びADRの調節のし易さの面から、(メタ)アクリレート単量体を例えばアルキル基のような極性の低い基を含むエステル基を有する単量体成分と共重合させることが推奨される。また、かかる二成分の共重合体に代えて、もしもADRが上記の範囲内であるならば、類似の三成分共重合体を使用してもよい。さらにまた、露光光源を深紫外領域の光に限定しなければ、たとえその重合体のエステル基に芳香族環や共役二重結合等のモル吸光係数の大きい発色団が含まれていても、露光波長における透明性を悪化させない限りにおいてなんら問題とはならないであろう。

【0022】(メタ)アクリレート系共重合体のところで、極性の低い基を含むエステル基としてアルキル基含有エステル基を例示した。さらに具体的には、かかるエステル基に導入すべき低極性基として、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、メチル基、エチル基に代表される直鎖のアルキル基、イソプロピル基、tert-ブチル基等の分岐のアルキル基、そしてシクロヘキシル基に代表される環状のアルキル基が推奨され

る。

【0023】また、得られるレジスト組成物に対して優れたドライエッチング耐性を付与することが希望されるような場合には、(メタ)アクリレート系重合体の単量体成分としてのエステル基に、複数個もしくは多環式の脂環式炭化水素部分を含ませることが推奨される。適当な脂環式部分は、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基に代表される飽和多環式脂環式基である。

【0024】さらにまた、上記したような(メタ)アクリレート系重合体の分子量(重量平均分子量、 $M_w$ )は、広い範囲で変更可能である。好ましくは、かかる重合体の分子量は、2000~100000の範囲であり、また、露光前における塩基性水溶液に対するADRを考慮した場合、3000~50000の範囲がより好ましい。また、このような重合体の透明性は、用いる露光光源が深紫外線である場合、その露光波長における透過率が50%以上であることが好ましく、より好ましくは80%以上である。

【0025】以上のような条件等を考慮に入れて、本発明の実施において有利に使用することのできる(メタ)アクリレート系重合体の例をいくつか列挙すると、これも以下のものに限定されるわけではないけれども、メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体、アダマンチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体、ノルボルニルメタクリレート-メタクリル酸共重合体、シクロヘキシルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、アダマンチルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、シクロヘキシルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、メタクリロニトリル/メタクリル酸共重合体、アダマンチルメタクリレート/メタクリロニトリル/メタクリル酸共重合体、ノルボルニルメタクリレート/メタクリロニトリル/メタクリル酸共重合体、その他、を包含する。

【0026】なお、これらの及びその他の(メタ)アクリレート系重合体は、ポリマーの化学において一般的に用いられている重合法を使用して調製することができる。例えば、本発明の(メタ)アクリレート系重合体は、本願明細書においては詳細な説明を省略するけれども、所定の単量体成分をフリーラジカル開始剤としての2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)の存在においてフリーラジカル重合させることによって、有利に調製することができる。

【0027】本発明によるレジスト組成物では、上記したような (a) フェノール系樹脂と、(メタ)アクリレート系重合体とからなる重合体混合物とともに、

(b) PACとしても知られる溶解禁止剤化合物を使用することが必須である。本発明において使用する溶解禁止剤化合物は、この技術分野において一般的に用いられているもの、例えば、ナフトキノンジアジド置換化合物であることができ、その構造は任意である。さらに具体



的には、本発明において有利に使用することのできるナフトキノンジアジド置換化合物は、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、例えば、ベンゾフェノン系、ジフェニルスルホン系、ジフェニルメタン系等に代表される多価フェノール系の化合物のヒドロキシル基をナフトキノンジアジドで全体的あるいは部分的にエステル化した置換化合物、ポリビニルフェノールのような深紫外領域で比較的に透明性の高い高分子化合物のヒドロキシル基をナフトキノンジアジドでエステル化した置換化合物、その他を包含する。また、これに関連して、例えば露光光源として深紫外線を使用する場合、より透明性にすぐれたレジスト組成物を提供するため、使用する溶解禁止剤化合物の母核において、それに含まれる芳香族環の数が少ない構造を選択すること、あるいは、共役系の長さを調節し、吸収極大波長をずらすような構造を選択すること、などが推奨される。なお、以下に記載する実施例では、かかる溶解禁止剤化合物として、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンジアゾナフトキノン-4-スルホンヒンメル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンジアゾナフトキノン-5-スルホンヒンメル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンジアゾナフトキノン-6-スルホンヒンメル、そしてポリビニルフェノールジナフトキノン-6-スルホンヒンメルを使用した。

【0028】これらの溶解禁止剤化合物は、基材樹脂及び(メタ)アクリレート系重合体の構造、露光光源の種類及びその他のファクタに応じていろいろな添加量で使用する事が可能であるが、一般には、基材樹脂に対して1〜50重量%の量で使用するのが好ましい。また、露光光源としてKrFエキシマレーザ(波長248nm)を使用するような場合には、1〜20重量%の量で使用するのが好ましい。また、必要に応じて、常用の増感剤の適当量を添加して得られるレジスト組成物の感度を高めることができる。

【0029】本発明のレジスト組成物は、通常、上記した基材樹脂及び(メタ)アクリレート系重合体ならびに溶解禁止剤化合物を適当な有機溶媒に溶解して、レジスト溶液の形で有利に使用することができ、レジスト溶液の調製に有用な有機溶媒は、乳酸エチル、メチルアミルケトン、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピレングリコールメチルエーテルアセトなどが増感されるが、これらに限定されない。これらの溶媒は、単独で使用してもよいが、必要に応じて、2種類以上の溶媒を混合して使用してもよい。これらの溶媒の使用量は、特に限定されないが、スピン塗布等の塗布に適当な粘度及び所望のレジスト膜厚を得るのに十分な量で使用するのが好ましい。

【0030】本発明のレジスト溶液では、必要に応じて

て、上記したような溶媒(特に主溶媒と呼ぶ)に加えて補助溶媒を使用してもよい。補助溶媒の使用は、溶質の溶解性によっては必要ないが、溶解度の低い溶質を用いた場合、通常、主溶媒に対して1〜30重量%の量で添加するのが好ましく、より好ましくは10〜20重量%である。有用な補助溶媒の例は、これら以下に列挙するものに限定されないけれども、酢酸ブチル、アブチロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテルなどを包含する。

【0031】本発明はまた、上記したようなレジスト組成物を使用して、被処理基板上にレジストパターン、特にポジティブレジストパターンを形成する方法も提供する。本発明のポジティブレジストパターンの形成は、通常、次のようにして実施することができ、まず、被処理基板上に本発明のレジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成する。被処理基板は、半導体装置、その他の装置において通常用いられている基板であることができ、そのいくつかの例として、シリコン基板、ガラス基板、非磁性セラミックス基板などをあげることができる。また、これらの基板の上方には、必要に応じて、追加の層、例えばシリコン酸化物層、配線用金属層、層間絶縁膜、磁性膜などが存在していてもよく、また、各種の配線、回路等が作り込まれていてもよい。さらにまた、これらの基板は、それに対するレジスト膜の密着性を高めるため、常法に従って疎水化処理されていることもよい。適当な疎水化処理剤としては、例えば、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン(HMDS)などをあげることができる。

【0032】レジスト組成物の塗布は、上記したように、それをレジスト溶液として被処理基板上に塗布することができる。レジスト溶液の塗布は、スピン塗布、ロール塗布、ディップ塗布などの常用の技法があるが、特にスピン塗布が有用である。レジスト膜厚は、約0.1〜200μmの範囲が推奨されるが、KrF露光の場合には、0.1〜1μmが推奨される。なお、形成されるレジスト膜の膜厚は、そのレジスト膜の使途などのファクタに応じて広く変更することができる。

【0033】基板上に塗布したレジスト膜は、それを結像用放射線に選択的に露光する前に、約60〜160℃の温度で約60〜120秒間にわたってプリバークする。このプリバークは、レジストプロセスで常用の加熱手段を用いて実施することができる。適当な加熱手段として、例えば、ホットプレート、赤外線加熱オーブン、マイクロ波加熱オーブンなどをあげることができる。

【0034】次いで、プリバーク後のレジスト膜を常用の露光装置で結像用の放射線に選択的に露光する。適当な露光装置は、市販の紫外線(遠紫外線・深紫外線)露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、エキシマステッパ、その他である。露光条件は、その都度、適当な条件を選択することができる。特に、本発明では、先

にも述べたように、エキシマレーザ(波長248nmのKrFレーザ)を露光光源として有利に使用することができる。付言すると、本願明細書では、もしも“放射線”なる語を用いた場合、これらのいろいろな光源からの光、すなわち、紫外線、遠紫外線、深紫外線、電子線(EB)、X線、レーザ光等を意味するものとする。この選択的露光の結果として、レジスト膜の露光領域に含まれる溶解禁止化合物が放射線を吸収し、分解し、当該露光領域を塩基性水溶液に対して可溶化する。

【0035】選択的露光の完了後、露光後のレジスト膜を現像液としての塩基性水溶液で現像する。この現像のため、スピンドロップ、ディップデベロッパ、スプレーデベロッパ等の常用の現像装置を使用することができる。ここで、現像液として有利に使用することのできる塩基性水溶液は、水酸化カリウム等に代表される周期律表のI, II族に属する金属の水酸化物の水溶液や、水酸化テトラアルキルアンモニウム等の金属イオンを含有しない有機塩基の水溶液である。塩基性水溶液は、より好ましくは、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、水酸化テトラエチルアンモニウム(TEAH)等の水溶液である。また、かかる塩基性水溶液は、その現像効果の向上のため、界面活性剤などのような添加物を含有していてもよい。さらに、レジストの露光波長における透明性を確保するために溶解禁止化合物の添加量を少なくしたレジストを用いる場合、溶解速度(ADR)が小さくなるので、通常用いられるよりも薄い塩基性水溶液を用いてパターン形成することもできる。現像の結果として、レジスト膜の露光領域が溶解除去せしめられて、未露光領域のみがレジストパターンとして基板上に残留する。

【0036】

【作用】本発明のレジスト組成物は、(a)(i)フェノール骨格を有する皮膜形成性樹脂及び(ii)(メタ)アクリレート系重合体と、(b)前記成分(a)と混合することによって、得られる混合物を塩基性水溶液に対して不溶化できかつ、結像用放射線を吸収すると、分解して当該混合物を塩基性水溶液に対して可溶化し得る溶解禁止化合物とを含むものである。

【0037】このように成分(a)及び(b)を組み合わせて使用することにより、(メタ)アクリレートのもつ高い透明性と、フェノール系樹脂に対する溶解抑制効果を利用することができ、よって、レジスト組成物を、塩基性水溶液で現像可能及び深紫外線にも対応可能とすることができる。特に、成分(a)の第二の成分(ii)として、深紫外領域の光を大きく吸収する芳香族環や、共役二重結合等の摩尔吸光係数の大きい発色団を含まない構造を有する(メタ)アクリレート系重合体を選択的に使用し、これに成分(b)を添加した場合には、得られるレジスト組成物の透過率が露光波長において30%以上とし、よって、深紫外線露光により有利にレジスト

パターンの形成を行うことができる。

【0038】なお、溶解禁止剤の存在下において光露光によりポジティブパターンを得ることは、当業界では広く知られている。本発明も、その基本は、従来のポジティブフォトレジストとその機能に基づいている。しかし、本発明は、従来のポジティブフォトレジストが備えている利点を生かしつつ、より短波長の露光にも対応できるようにした点で従来のフォトレジストとは区別される。すなわち、本発明は、透明な(メタ)アクリレート系重合体を、基材樹脂の塩基性水溶液に対する溶解性を適度に保ちつつ混合し、深紫外領域での樹脂全体の透明性を確保し、その領域の露光光源を用いた露光を可能とし、矩形的パターンを得ることを可能とするものである。このレジストは、パターンの形成に増幅反応を利用しないいわゆる非化学増幅型であり、安価でありかつこれまでに確立された技術を活用でき、また、化学増幅型レジストで問題となっているレジストプロセスの環境に対する不安定さはいっさい考慮しなくてよい。さらに、現像に塩基性水溶液を用いるため、レジストパターンを膨潤することなく形成できる。

【0039】

【実施例】次いで、本発明をそのレジスト組成物及びパターン形成方法に関していくつかの実施例を参照して説明する。なお、下記の実施例はほんの一例であって、これによって本発明の範囲が限定されるものではないことを理解されたい。

例1

5gのクレゾールノボラック樹脂(重量平均分子量(Mw)=2700、2.38%TMAH水溶液に対する溶解速度(以下、ADR)=900Å/秒)及び5gのメチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(組成比=82:18、Mw=13500)を25gの乳酸エチルに溶解し、さらに1.5gの2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンジアゾナフトキノン-5-スルホニルエステル(エステル化度70%、PACとして)を加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を0.2µmのテフロン™メンブランフィルタで濾過した後、シリコン基板上に2000rpmでスピコートし、100℃で90秒間バークして1µm厚のレジスト塗膜を得た。このレジストのADRは3Å/秒であった。このレジスト塗膜をKrFエキシマレーザステップ(NA=0.45)で露光した後、2.38%TMAH水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リンスした。200mJ/cm²の露光量で、0.3µmライン・アンド・スペース(L/S)パターンが解像できた。

【0040】次いで、上記のようにしてレジストを塗布したシリコン基板を平行平板型RIE装置に収容し、Pµ=200W、圧力=0.02Torr、アルゴン(Ar)ガス=50sccmの条件下でArスパッタエッチングを行ったところ、ノボラックレジストである長瀬ポジティブ

レジストNPR-820(長瀬産業社製)と同等のドライエッチング耐性を示すことが膜厚測定により確認された。

#### 例2

5gのクレゾールノボラック樹脂( $M_w = 2700$ 、 $ADR = 900 \text{ Å/秒}$ )及び5gのアダマンチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(組成比=78:22、 $M_w = 11000$ )を25gの乳酸エチルに溶解し、さらに1.5gの2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンジアゾナフトキノン-5-スルホニルエステル(エステル化度70%、PACとして)を加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を0.2 $\mu\text{m}$ のテフロン<sup>®</sup>メンブランフィルタで濾過した後、シリコン基板上に2300rpmでスピンコートし、100℃で90秒間ベークして1 $\mu\text{m}$ 厚のレジスト塗膜を得た。このレジストのADRは4 $\text{Å/秒}$ であった。このレジスト塗膜をKrFエキシマレーザステッパ(NA=0.45)で露光した後、2.38%TMAH水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リンスした。155mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.3 $\mu\text{m}$ ライン・アンド・スペース(L/S)パターンが解像できた。

【0041】次いで、上記のようにしてレジストを塗布したシリコン基板を前記例1と同様な手法によってArスパッタエッチングしたところ、長瀬ポジティブレジストNPR-820(前出)と同等のドライエッチング耐性を示すことが確認された。

#### 例3

5gのクレゾールノボラック樹脂( $M_w = 2700$ 、 $ADR = 900 \text{ Å/秒}$ )及び5gのノルボルニルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(組成比=80:20、 $M_w = 12500$ )を25gの乳酸エチルに溶解し、さらに3.0gのポリビニルフェノールジアゾナフトキノン-6-スルホニルエステル(エステル化度40%、PACとして)を加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を0.2 $\mu\text{m}$ のテフロン<sup>®</sup>メンブランフィルタで濾過した後、シリコン基板上に3000rpmでスピンコートし、100℃で90秒間ベークして1 $\mu\text{m}$ 厚のレジスト塗膜を得た。このレジストのADRは2 $\text{Å/秒}$ であった。このレジスト塗膜をKrFエキシマレーザステッパ(NA=0.45)で露光した後、2.38%TMAH水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リンスした。160mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.28 $\mu\text{m}$ ライン・アンド・スペース(L/S)パターンが解像できた。

【0042】次いで、上記のようにしてレジストを塗布したシリコン基板を前記例1と同様な手法によってArスパッタエッチングしたところ、長瀬ポジティブレジストNPR-820(前出)と同等のドライエッチング耐性を示すことが確認された。

#### 例4

5gのポリビニルフェノール樹脂( $M_w = 4600$ 、 $A$

$DR = \text{約} 5000 \text{ Å/秒}$ )及び5gのメチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(組成比=97:3、 $M_w = 14300$ )を25gの乳酸エチルに溶解し、さらに1.7gの2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンジアゾナフトキノン-5-スルホニルエステル(エステル化度70%、PACとして)を加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を0.2 $\mu\text{m}$ のテフロン<sup>®</sup>メンブランフィルタで濾過した後、シリコン基板上に2500rpmでスピンコートし、100℃で90秒間ベークして1 $\mu\text{m}$ 厚のレジスト塗膜を得た。このレジストのADRは3 $\text{Å/秒}$ であった。このレジスト塗膜をKrFエキシマレーザステッパ(NA=0.45)で露光した後、2.38%TMAH水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リンスした。200mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.3 $\mu\text{m}$ ライン・アンド・スペース(L/S)パターンが解像できた。

【0043】次いで、上記のようにしてレジストを塗布したシリコン基板を前記例1と同様な手法によってArスパッタエッチングしたところ、長瀬ポジティブレジストNPR-820(前出)と同等のドライエッチング耐性を示すことが確認された。

#### 例5

5gのポリビニルフェノール樹脂( $M_w = 4600$ 、 $ADR = \text{約} 5000 \text{ Å/秒}$ )及び5gのシクロヘキシルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(組成比=93:4:3、 $M_w = 11200$ )を25gの乳酸エチルに溶解し、さらに1.7gの2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンジアゾナフトキノン-6-スルホニルエステル(エステル化度65%、PACとして)を加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を0.2 $\mu\text{m}$ のテフロン<sup>®</sup>メンブランフィルタで濾過した後、シリコン基板上に2700rpmでスピンコートし、100℃で90秒間ベークして1 $\mu\text{m}$ 厚のレジスト塗膜を得た。このレジストのADRは3 $\text{Å/秒}$ であった。このレジスト塗膜をKrFエキシマレーザステッパ(NA=0.45)で露光した後、2.38%TMAH水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リンスした。197mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.28 $\mu\text{m}$ ライン・アンド・スペース(L/S)パターンが解像できた。

【0044】次いで、上記のようにしてレジストを塗布したシリコン基板を前記例1と同様な手法によってArスパッタエッチングしたところ、長瀬ポジティブレジストNPR-820(前出)と同等のドライエッチング耐性を示すことが確認された。

#### 例6

5gのポリビニルフェノール樹脂( $M_w = 4600$ 、 $ADR = \text{約} 5000 \text{ Å/秒}$ )及び5gのアダマンチルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(組成比=90:5:5、 $M_w = 1$

2300)を25gの乳酸エチルに溶解し、さらに1.6gの2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンジアゾナフトキノン-6-スルホニルエステル(エステル化度65%、PACとして)を加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を0.2 $\mu$ mのテフロン<sup>TM</sup>メンブランフィルタで濾過した後、シリコン基板上に2700rpmでスピンコートし、100℃で90秒間ベークして1 $\mu$ m厚のレジスト塗膜を得た。このレジストのADRは5 $\text{\AA}$ /秒であった。このレジスト塗膜をKrFエキシマレーザステップパ(NA=0.45)で露光した後、2.38%TMAH水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リンスした。205mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.3 $\mu$ mライン・アンド・スペース(L/S)パターンが解像できた。

【0045】次いで、上記のようにしてレジストを塗布したシリコン基板を前記例1と同様な手法によってArスパッタエッチングしたところ、長瀬ポジティブレジストNPR-820(前出)と同等のドライエッチング耐性を示すことが確認された。

#### 例7

5gのポリビニルフェノール樹脂(Mw=4300、ADR=約3000 $\text{\AA}$ /秒)及び5gのアグマニルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(組成比=92:8、Mw=11500)を25gの乳酸エチルに溶解し、さらに1.5gの2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンジアゾナフトキノン-5-スルホニルエステル(エステル化度70%、PACとして)を加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を0.2 $\mu$ mのテフロン<sup>TM</sup>メンブランフィルタで濾過した後、シリコン基板上に2700rpmでスピンコートし、100℃で90秒間ベークして1 $\mu$ m厚のレジスト塗膜を得た。このレジストのADRは5 $\text{\AA}$ /秒であった。このレジスト塗膜をKrFエキシマレーザステップパ(NA=0.45)で露光した後、2.38%TMAH水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リンスした。186mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.3 $\mu$ mライン・アンド・スペース(L/S)パターンが解像できた。

【0046】次いで、上記のようにしてレジストを塗布したシリコン基板を前記例1と同様な手法によってArスパッタエッチングしたところ、長瀬ポジティブレジストNPR-820(前出)と同等のドライエッチング耐性を示すことが確認された。

#### 例8

5gのポリビニルフェノール樹脂(Mw=4600、ADR=約5000 $\text{\AA}$ /秒)及び5gのアグマニルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(組成比=93:7、Mw=11700)を25gの乳酸エチルに溶解し、さらに1.5gの2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンジアゾナフトキノン-5-スルホニルエステル(エステル化度70%、PACとして)を加

えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を0.2 $\mu$ mのテフロン<sup>TM</sup>メンブランフィルタで濾過した後、シリコン基板上に2800rpmでスピンコートし、100℃で90秒間ベークして1 $\mu$ m厚のレジスト塗膜を得た。このレジストのADRは5 $\text{\AA}$ /秒であった。このレジスト塗膜をKrFエキシマレーザステップパ(NA=0.45)で露光した後、2.38%TMAH水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リンスした。212mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.3 $\mu$ mライン・アンド・スペース(L/S)パターンが解像できた。

【0047】次いで、上記のようにしてレジストを塗布したシリコン基板を前記例1と同様な手法によってArスパッタエッチングしたところ、長瀬ポジティブレジストNPR-820(前出)と同等のドライエッチング耐性を示すことが確認された。

#### 例9

5gのポリビニルフェノール樹脂(Mw=4300、ADR=約3000 $\text{\AA}$ /秒)及び5gのアグマニルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(組成比=88:6:6、Mw=13200)を25gの乳酸エチルに溶解し、さらに1.65gの2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンジアゾナフトキノン-5-スルホニルエステル(エステル化度70%、PACとして)を加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を0.2 $\mu$ mのテフロン<sup>TM</sup>メンブランフィルタで濾過した後、シリコン基板上に2700rpmでスピンコートし、100℃で90秒間ベークして1 $\mu$ m厚のレジスト塗膜を得た。このレジストのADRは4 $\text{\AA}$ /秒であった。このレジスト塗膜をKrFエキシマレーザステップパ(NA=0.45)で露光した後、2.38%TMAH水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リンスした。193mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.28 $\mu$ mライン・アンド・スペース(L/S)パターンが解像できた。

【0048】次いで、上記のようにしてレジストを塗布したシリコン基板を前記例1と同様な手法によってArスパッタエッチングしたところ、長瀬ポジティブレジストNPR-820(前出)と同等のドライエッチング耐性を示すことが確認された。

#### 例10

5gのポリビニルフェノール樹脂(Mw=4600、ADR=約5000 $\text{\AA}$ /秒)及び5gのシクロヘキシルメタクリレート/メタクリロニトリル/メタクリル酸共重合体(組成比=88:5:7、Mw=12100)を25gの乳酸エチルに溶解し、さらに1.55gの2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンジアゾナフトキノン-4-スルホニルエステル(エステル化度65%、PACとして)を加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を0.2 $\mu$ mのテフロン<sup>TM</sup>メンブランフィルタで濾過した後、シリコン基板上に2700rpm

m でスピコートし、100℃で90秒間ベークして1  $\mu$ m厚のレジスト塗膜を得た。このレジストのADRは4  $\text{\AA}$ /秒であった。このレジスト塗膜をKrFエキシマレーザステッパ (NA=0.45) で露光した後、2.38% TMAH水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リンスした。212 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.3  $\mu$ mライン・アンド・スペース (L/S) パターンが解像できた。

【0049】次いで、上記のようにしてレジストを塗布したシリコン基板を前記例1と同様な手法によってArスパックエッチングしたところ、長瀬ポジティブレジストNPR-820 (前出) と同等のドライエッチング耐性を示すことが確認された。

#### 例1.1

5 gのポリビニルフェノール樹脂 (Mw = 4300、ADR = 約3000  $\text{\AA}$ /秒) 及び5 gのアグマニルメタクリレート/メタクリロニトリル/メタクリル酸共重合体 (組成比=85:7:8、Mw = 13600) を25 gの乳酸エチルに溶解し、さらに1.55 gの2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンジアゾナフトキノン-6-スルホニルエステル (エステル化度70%、PACとして) を加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を0.2  $\mu$ mのテフロン<sup>®</sup>メンブランフィルタで濾過した後、シリコン基板上に2700rpmでスピコートし、100℃で90秒間ベークして1  $\mu$ m厚のレジスト塗膜を得た。このレジストのADRは4  $\text{\AA}$ /秒であった。このレジスト塗膜をKrFエキシマレーザステッパ (NA=0.45) で露光した後、2.38% TMAH水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リンスした。188 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.3  $\mu$ mライン・アンド・スペース (L/S) パターンが解像できた。

【0050】次いで、上記のようにしてレジストを塗布したシリコン基板を前記例1と同様な手法によってArスパックエッチングしたところ、長瀬ポジティブレジストNPR-820 (前出) と同等のドライエッチング耐性を示すことが確認された。

#### 例1.2

5 gのクレゾールノボラック樹脂 (Mw = 2300、ADR = 2000  $\text{\AA}$ /秒) 及び5 gのメチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 (組成比=88:12、Mw = 12700) を25 gの乳酸エチルに溶解し、さらに1.5 gの2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンジアゾナフトキノン-5-スルホニルエステル (エステル化度70%、PACとして) を加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を0.2  $\mu$ mのテフロン<sup>®</sup>メンブランフィルタで濾過した後、シリコン基板上に2500rpmでスピコートし、100℃で90秒間ベークして1  $\mu$ m厚のレジスト塗膜を得た。このレジストのADRは4  $\text{\AA}$ /秒であった。このレジスト塗膜をKrFエキシマレーザステッパ (NA=0.45) で露

光した後、2.38% TMAH水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リンスした。205 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.3  $\mu$ mライン・アンド・スペース (L/S) パターンが解像できた。

【0051】次いで、上記のようにしてレジストを塗布したシリコン基板を前記例1と同様な手法によってArスパックエッチングしたところ、長瀬ポジティブレジストNPR-820 (前出) と同等のドライエッチング耐性を示すことが確認された。

#### 例1.3

5 gのクレゾールノボラック樹脂 (Mw = 2300、ADR = 2000  $\text{\AA}$ /秒) 及び5 gのノルボルニルメタクリレート/メタクリロニトリル/メタクリル酸共重合体 (組成比=85:5:10、Mw = 12800) を25 gの乳酸エチルに溶解し、さらに1.6 gの2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンジアゾナフトキノン-6-スルホニルエステル (エステル化度65%、PACとして) を加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を0.2  $\mu$ mのテフロン<sup>®</sup>メンブランフィルタで濾過した後、シリコン基板上に2500rpmでスピコートし、100℃で90秒間ベークして1  $\mu$ m厚のレジスト塗膜を得た。このレジストのADRは4  $\text{\AA}$ /秒であった。このレジスト塗膜をKrFエキシマレーザステッパ (NA=0.45) で露光した後、2.38% TMAH水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リンスした。210 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.3  $\mu$ mライン・アンド・スペース (L/S) パターンが解像できた。

【0052】次いで、上記のようにしてレジストを塗布したシリコン基板を前記例1と同様な手法によってArスパックエッチングしたところ、長瀬ポジティブレジストNPR-820 (前出) と同等のドライエッチング耐性を示すことが確認された。

#### 例1.4

5 gのクレゾールノボラック樹脂 (Mw = 2300、ADR = 2000  $\text{\AA}$ /秒) 及び5 gのアグマニルメタクリレート/メタクリロニトリル/メタクリル酸共重合体 (組成比=80:10:10、Mw = 13000) を25 gの乳酸エチルに溶解し、さらに1.8 gの2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンジアゾナフトキノン-5-スルホニルエステル (エステル化度70%、PACとして) を加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を0.2  $\mu$ mのテフロン<sup>®</sup>メンブランフィルタで濾過した後、シリコン基板上に2500rpmでスピコートし、100℃で90秒間ベークして1  $\mu$ m厚のレジスト塗膜を得た。このレジストのADRは4  $\text{\AA}$ /秒であった。このレジスト塗膜をKrFエキシマレーザステッパ (NA=0.45) で露光した後、2.38% TMAH水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リンスした。190 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で、0.3  $\mu$ mライン・アンド・スペース (L/S) パターンが解像できた。

【0053】次いで、上記のようにしてレジストを塗布したシリコン基板を前記例1と同様な手法によってA r s パッタエッチングしたところ、長瀬ポジティブレジストNPR-820（前出）と同等のドライエッチング耐性を示すことが確認された。

【0054】

【発明の効果】本発明によるレジスト組成物を使用すると、実用可能な感度で、レジストプロセスの環境変化に

影響されない、膨潤のない微細なレジストパターンを形成できる。また、このレジスト組成物の（メタ）アクリレート系重合体の単量体成分に複数個あるいは多環の脂環式基を導入すれば、（メタ）アクリレート系重合体の有する深紫外領域での高い透明性と、フェノール骨格を有する樹脂に対する溶解抑制効果を利用した、深紫外光源にも対応可能でドライエッチング耐性も併せ持った新規な非化学増幅型レジストを提供できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/027 21/312			H 0 1 L 21/312 21/30	D 5 0 2 R 5 6 9 E